

Äthanol und 12 ml Wasser 2 h am Rückfluß erhitzt. Der Ansatz wurde angesäuert (verd. Salzsäure) und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Durch Ausäthern des Rückstandes wurde Dinitrophenyl-glycin isoliert und nach dem Umkristallisieren aus verd. Salzsäure 95 mg (Fp 185–195 °C) erhalten. Hierauf wurde der Rückstand mit trockenem Dimethylformamid digeriert, wobei N-Dinitrophenyl-L-histidin in Lösung ging. Es wurde von ungelösten anorganischen Salzen abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der gelbe Trockenrückstand wurde mit wenig heißem Äthanol aufgenommen. Mit heißem Wasser ließen sich dreieckige Plättchen vom Fp 274 °C fällen. Ausbeute 130 mg (40,5 % d.Th.). $C_{12}H_{11}O_6N_5$ (321,25): ber. C = 44,85, H = 3,45, N = 21,82; gef. C = 44,58, H = 3,74, N = 21,38. Röntgenreflexe in Å (Intensitäten geschätzt) auf dem Debye-Scherrer-Diagramm (57,3 mm-Kammer; CuK α ; 20 mA; 32 kV; 2 h) 15,62 (1); 7,97 (1); 6,93 (6); 5,30 (4); 4,67 (9); 3,94 (10); 3,66 (3); 3,39 (8); 3,15 (3); 2,90 (4); 2,67 (3); 2,25 (1); 2,13 (1).

R_f in Sekundärbutanol-Ameisensäure-Wasser (75:15:10) aufsteigend = 0,64; R_f in Sekundärbutanol-10proz. Ammoniak-Lösung (85:15) aufsteigend = 0,39.

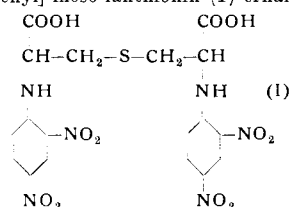
Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Eingegangen am 3. Dezember 1955 [Z 272]

N,N'-Bis-[2,4-dinitrophenyl]-meso-lanthionin¹⁾

Von Prof. Dr.-Ing. H. ZAHN
und Dipl.-Chem. H. PFANNMÜLLER
Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Durch Umsetzung von meso-Lanthionin mit 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol²⁾ nach der von A. Levy und D. Chung³⁾ modifizierten Sanger-Methode wurde das bisher noch nicht beschriebene N,N'-Bis-[2,4-dinitrophenyl]-meso-lanthionin (I) erhalten.



Beschreibung der Versuche: 0,85 g (5 mMole) meso-Lanthionin wurden mit 1,03 g (10 mMole) wasserfreier Soda in 150 ml Wasser gelöst und die Lösung im Thermostaten auf 40 °C gebracht. Hierauf emulgierte man im Ansatz 1,88 g (10 mMole) 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol mit Hilfe eines Vibromischers. Die Emulsion wurde solange unter starkem Vibrieren bei 40 °C gehalten, bis das gesamte 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol umgesetzt war und die Lösung wasserklar wurde (4 h). (Das Fortschreiten der Reaktion ließ sich an der abnehmenden Trübung der Lösung verfolgen). Nach dem Abkühlen wurde die Lösung durch Zutropfen von konz. Salzsäure auf pH 3 angesäuert. Der sich hierbei abscheidende Sirup wurde abgetrennt und in wenig Eisessig aufgenommen. Durch vorsichtiges Eindunsten des Eisessigs im Vakuumexsikkator über Ätzkali/Schwefelsäure wurde das N,N'-Bis-dinitrophenyl-meso-lanthionin kristallisiert erhalten. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus ca. 200 ml Eisessig (die Verbindung war nun ziemlich schwerlöslich in heißem Eisessig) wurde reines N,N'-Bis-dinitrophenyl-meso-lanthionin in gelben, verfilzten Nadelchen in einer Ausbeute von 0,92 g (42,6 % d.Th.) erhalten. Fp 214,5 °C (Monoskop der Firma Bock, Frankfurt). $C_{18}H_{16}O_{12}N_6S$ (540,41): ber. C = 40,00, H = 2,91, N = 15,50, S = 5,92; gef. C = 39,98, H = 3,15, N = 14,98, S = 5,63. R_f in Sekundärbutanol-Ameisensäure-Wasser (75:10:15) aufsteigend = 1. R_f in Sekundärbutanol-10proz. Ammoniaklösung (85:15) aufsteigend = 0,11–0,13.

Reflexe im Kratky-Röntgendiagramm (die Intensitäten 1–10 sind in Klammer beigelegt; Präparatabstand 100 mm; Cu K α ; 20 mA; 32 kV, 6 h): 12,32 (1); 8,65 (2); 7,25 (2); 6,40 (1); 5,82 (4); 5,56 (3); 5,20 (2); 4,65 (7); 4,35 (10); 3,97 (6); 3,89 (5); 3,47 (5); 3,06 (7); 2,96 (4); 2,61 (1); 2,41 (1); 2,30 (1); 2,11 (1); 1,91 (1); 1,70 (1). (Die letzten 6 Reflexe wurden einer Debye-Scherrer-Röntgenaufnahme in der 57,3 mm-Kammer entnommen).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Eingegangen am 3. Dezember 1955 [Z 273]

Neuer spezifischer Nachweis des Insektizides „Bayer 17147“ („Gusathion“)

Von Dr. O. WOLLENBERG und Dr. G. SCHRADER
Aus dem Untersuchungs- und Pflanzenschutz-Laboratorium
der Farbenfabriken Bayer AG, Wuppertal-Elberfeld

Der Dimethyl-dithiophosphorsäureester des N-Methyl-benzazimids („Bayer 17147“) wird als neues Insektizid gegen Baumwollschädlinge unter der Bezeichnung „Gusathion“ in den Handel ge-

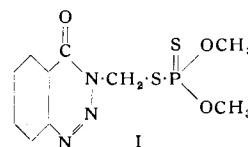
¹⁾ 14. Mitt. über Reaktionen aromatischer Fluor-Verbindungen mit Aminosäuren und Proteinen. 13. Mitt. vgl. H. Zahn u. H. Pfannmüller, diese Ztschr. 68, 40 [1956].

²⁾ F. Sanger, Biochemic. J., 39, 507 [1945].

³⁾ A. Levy u. D. Chung, J. Amer. chem. Soc., 77, 2899 [1955].

⁴⁾ DBP. 927270. E. E. Ivy, J. R. Brazzel, A. L. Scales u. D. F. Martin: „Zwei neue Phosphatinspektizide zur Bekämpfung von Baumwollinsekten“, J. econ. Entomol. 48, 293–295 [1955].

bracht. Es handelt sich um ein neues Kontaktinsektizid, das sich durch gute Dauerwirkung auszeichnet. Zur Analyse des Wirkstoffes wurde zunächst die hydrolytische Abspaltung der Dimethyl-dithiophosphorsäure und deren kolorimetrische Bestimmung⁵⁾ über das gelb-gefärbte Kupfer(II)-Salz erwogen. Der Wirkstoff „Bayer 17147“ enthält in seinem heterocyclischen Anteil eine Diazoamino-Verbindung, wie aus Formel I hervorgeht. Es lag



nahe, diese Diazoamino-Verbindung zur Erfassung der gesamten Molekel heranzuziehen. Unsere bisherigen Versuche haben gezeigt, daß unter bestimmten Bedingungen sich „Bayer 17147“ so mit Phenyl- α -naphthylamin als Kupplungskomponente in Eisessig kombinieren läßt, daß ein intensiv rot-blauer Farbstoff (Extinktionsmaximum 570 m μ) entsteht. Diese Methode, die im Einklang mit Beobachtungen von E. Bamberger und A. v. Goldberger⁶⁾ am Benzazimid steht, läßt sich zur quantitativen Bestimmung geringer Mengen „Bayer 17147“ verwenden. Sie gibt damit ein wertvolles Hilfsmittel, um in der Praxis in Pflanzen, die mit „Bayer 17147“ gespritzt wurden, kleinste Mengen dieses Insektizides nachzuweisen. Über die quantitative Bestimmung von „Bayer 17147“ wird in Kürze berichtet werden.

Zum qualitativen Nachweis möchten wir vorerst etwa folgende Arbeitsweise empfehlen: 5 ml einer „Bayer 17147“-Lösung in Eisessig – mit etwa 5 mg „Bayer 17147“ in 100 ml Eisessig – werden mit 1 ml einer 2proz. Eisessig-Lösung von Phenyl- α -naphthylamin sowie mit 2 ml Wasser 15 min im Wasserbad bei 50–60 °C digeriert. Danach werden 2 ml einer doppelt normalen Salzsäure zugefügt. Nach einer weiteren Digestion bei derselben Temperatur bildet sich innerhalb einer Viertelstunde eine intensive, blauviolette Färbung mit einem Extinktionsmaximum bei 570 m μ aus.

Eingegangen am 6. Dezember 1955 [Z 274]

Widerstandsmessungen an aufgedampften Nickel-Filmen während katalytischer Reaktionen

Von Prof. Dr. G. RIENÄCKER und Dipl.-Chem. N. HANSEN
I. Chemisches Institut der Humboldt-Universität zu Berlin, Institut
für Katalysatorforschung, Rostock, der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Bei katalytischen Untersuchungen an aufgedampften Ni-Schichten⁷⁾ in einer statischen Apparatur wurden an geeigneten Filmen Widerstandsmessungen während der Reaktion vorgenommen, d. h. bei Drucken von ca. 50 mm Hg und Temperaturen um 200 °C. Entsprechend der reproduzierbaren katalytischen Aktivität bei wiederholten Messungen an demselben Film konnten auch immer wieder reproduzierbare und reversible Widerstandsänderungen beobachtet werden. Da in reduzierender, insbes. H₂-haltiger Atmosphäre gearbeitet wurde, kann als katalytisch wirksame Schicht nach dem Abpumpen auf ca. 10⁻⁶ Torr (Klebe-

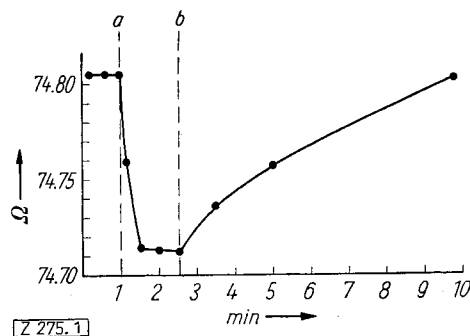


Bild 1

Widerstandsänderung eines (Ni-H)-Films bei 200 °C; bei a ca. 30 Torr H₂ zugelassen; bei b Beginn des Abpumpens

⁵⁾ Vgl. J. M. Ginsburg u. M. V. Norris, J. agric. Food Chem. 2, 570 [1954].

⁶⁾ Dissertation A. v. Goldberger: „Einwirkung von Alkali auf orthomethylierte Diazoverbindungen“, Zürich 1897. E. Bamberger u. A. v. Goldberger, Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 2636 [1898]. E. Bamberger, Liebigs Ann. Chem. 305, 361 [1899].

⁷⁾ G. Rienäcker u. N. Hansen, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.